

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-247739

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C04B 35/495

C23C 14/34

H01B 1/08

(21)Application number : 11-048277

(71)Applicant : VACUUM METALLURGICAL CO
LTD

(22)Date of filing : 25.02.1999

(72)Inventor : HASHIGUCHI SHOICHI
HIDAKA KOJI
NAGAYAMA SATSUKI
NOZAWA YOSHIHARU

(54) HIGH DENSITY CONDUCTIVE METAL OXIDE CONTAINING PLATINUM - GROUP METAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sintered material having high density and resistant to breakage in the case of using as a sputtering target by compounding a conductive metal oxide containing a Pt-group metal and an alkaline earth metal with a specific amount of a specific other metal or a compound containing the metal and sintering the mixture.

SOLUTION: A conductive metal oxide containing a Pt-group metal of the groups 8-10 of the periodic table or containing the Pt-group metal and an alkaline earth metal is incorporated with 0.001-0.5 mol of a metal of the groups 12-15 of the periodic table or a compound containing the metal and the mixture is sintered at about 1000-1350° C. Preferably, the Pt-group metal of the groups 8-10 is Ru, Rh, Ir, Pt, or the like, and the alkaline earth metal is Ca, Sr, Ba, or the like. The metal of the groups 12-15 is preferably Zn, In, Ti, Sn, Pb, Bi, or the like, and the compound containing the metal is oxide, carbonate, nitrate, sulfate, hydroxide, chloride, fluoride, sulfide, iodide, or the like. A high-density conductive metal oxide containing Pt-group metal is easily produced as a high-density sintered material having a relative density of 65%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-247739

(P 2 0 0 0 - 2 4 7 7 3 9 A)

(43) 公開日 平成12年9月12日(2000.9.12)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/495		C04B 35/00	J 4G030
C23C 14/34		C23C 14/34	A 4K029
H01B 1/08		H01B 1/08	5G301

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平11-48277

(22) 出願日 平成11年2月25日(1999.2.25)

(71) 出願人 000192372

真空冶金株式会社

千葉県山武郡山武町横田516番地

(72) 発明者 橋口 正一

鹿児島県姶良郡横川町上ノ3313 ユーマッ

ト株式会社九州工場内

(72) 発明者 日高 浩二

鹿児島県姶良郡横川町上ノ3313 ユーマッ

ト株式会社九州工場内

(74) 代理人 100060025

弁理士 北村 欣一 (外2名)

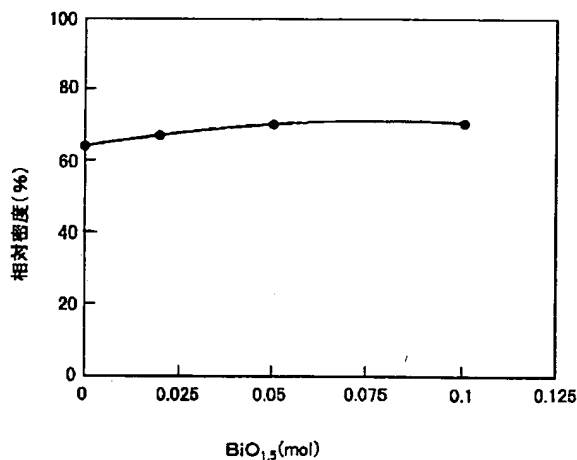
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度Pt系金属含有金属導電性酸化物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Pt系金属とアルカリ土類金属とを含む、焼結特性の改善された高密度を有する金属導電性酸化物およびその製造方法の提供。

【解決手段】 周期表8～10族Pt系金属酸化物、またはPt系金属とアルカリ土類金属とを含む金属導電性酸化物に、周期表12～15族の金属またはその化合物を0.001～0.5mol添加し、焼結する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 周期表8～10族のPt系金属酸化物、または該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物に、周期表12～15族の少なくとも一種の金属またはこの金属を含む化合物を添加し、焼結してなることを特徴とする高密度Pt系金属含有金属導電性酸化物。

【請求項2】 前記周期表12～15族金属またはこの金属を含む化合物の添加量が0.001～0.5molであることを特徴とする請求項1記載の高密度Pt系金属含有導電性酸化物。

【請求項3】 周期表8～10族のPt系金属酸化物、または該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物に、周期表12～15族の少なくとも一種の金属またはこの金属を含む化合物を添加し、焼結して、高密度焼結体を得ることを特徴とする高密度Pt系金属含有金属導電性酸化物の製造方法。

【請求項4】 前記周期表12～15族金属を含む化合物が、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物、フッ化物、硫化物、もしくはヨウ化物、またはそれらの混合物であり、該化合物を0.001～0.5mol添加することにより相対密度65%以上の高密度焼結体を得ることを特徴とする請求項3記載の高密度Pt系金属含有金属導電性酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記周期表14～15族の少なくとも一種の金属またはこの金属を含む化合物として、鉛もしくは鉛化合物を添加すること、またはBiもしくはBi化合物を添加すること、または鉛もしくは鉛化合物とBiもしくはBi化合物とを混合したものを添加すること、または鉛化合物とBi化合物とその他の金属化合物とを混合したものを添加することを特徴とする請求項3または4記載の高密度Pt系金属含有金属導電性酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高密度の周期表第8～10族Pt系金属酸化物、および該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む高密度の金属導電性酸化物、ならびにその製造方法に関する。この高密度の酸化物は電極材薄膜用ターゲットとして有用である。

【0002】

【従来の技術】 誘電体材料である $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PTZ、 $0 < x \leq 1$) や $SrBi_{1-x}Ta_xO_3$ (SBT) の薄膜を用いたDRAM、FRAM等のメモリの開発が盛んに行われている。この誘電体薄膜メモリの一般的な構造を図1に示す。誘電体薄膜メモリで特に重要となっているのが膜の疲労特性とデータ保持特性であり、材料や成膜法の工夫により劣化の少ない膜が開発されつつある。特に鍵を握る技術として注目されているのが、図1に示す構造における電極(Pt電極)3の材

料の開発である。この電極3は、基板(p-Si)1上に設けられた SiO_2 2上に形成され、電極3は所定の部分が強誘電体薄膜4(例えば、PTZ、SBT等)で覆われる。これまで電極としてPt電極を用いる方式が一般的であったが、Ptの触媒効果により強誘電体薄膜が水素劣化することが報告された(Y. Shimamoto, K. Kushi da-Abdelghafar, H. Miki および Y. Fujisaki, Appl. Phys. Lett., 70, 1997, 3096)。

【0003】そこで、Ptに代わる電極材の探索が盛んに行われ、酸化物誘電体とのマッチングの良い酸化物材料(IrO_2 、 RuO_2 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $SrIrO_3$)の利用が有望視された。これらの酸化物材料からなる電極をPt電極の代わりに用いるか、または図1に示すように、強誘電体薄膜4の上に金属導電性酸化物電極5の層を設け、さらにその上にPt電極3'を積層する方法が、誘電体特性の劣化を防ぐ有効な方法として提案されていた。特に、周期表8～10族Pt系金属とアルカリ土類金属を含む酸化物($SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $SrIrO_3$ 等)材は、そのバルクの抵抗率が 10^{-3} (300K) $\Omega \cdot m$ 以下であり、優れた電極材であるといえる。かかる金属導電性酸化物からなる薄膜は誘電体メモリ特性の劣化防止効果の高いことが周知の事実となってきた。しかし、メモリの性能としては、まだまだ満足のいくものではなく、 $SrRuO_3$ 等の薄膜の均一性、表面モフォロジー等が悪く、改善の余地を残している。その主な原因として、スパッタリング法で用いる $SrRuO_3$ 等のターゲットの密度が非常に低いことがあげられる。

【0004】周期表8～10族Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物は、Pt系金属またはPt系金属酸化物にアルカリ土類金属またはアルカリ土類金属を含む炭酸塩、硝酸塩もしくは酸化物を混合し、大気中または酸素雰囲気中で熱処理して合成されていた。金属から直接焼結する方法もあるが、この方法では酸化物が形成される段階で体積膨張するため、酸化物を合成してから焼結するのが一般的である。酸化物 ABO_3 ($A = Sr, Ca, Ba$; $B = Pt, Ir, Ru, Rh$;) の粉末も同様の方法で合成されていた。例えば、 Ru と $SrCO_3$ を1:1のモル比で秤量し、エタノールを媒体としてボールミル混合し、乾燥後、1000～1200℃で0.5～3時間仮焼し、粉碎し、得られた粉末を加圧成形し、次いで、得られた成形体を炉内にセットし、1000～1350℃で0.5～6時間焼結し、目的物を得ていた。このようにして得られた $SrRuO_3$ について、焼結温度に対する相対密度の変化を図2に示す。ここで相対密度とは、 $SrRuO_3$ の理論密度 $\rho = 6.47$ (g/cm^3) を100%とした場合の実密度の相対値を示すものとする。図2から明らかなように、いずれの温度で焼結しても、得られた焼結体の相対密度は65%より低かった。1250℃で焼結したも

のSEM像を図3に示す。図3から、殆ど粒成長が見られず、焼結が進行していないことが分かる。このように、得られた焼結体の相対密度が非常に低いのは、粒成長が起こり難く、焼結性が非常に悪いためである。参考としてRuO₃の解離圧について図4に示す(田部浩三、清水哲郎、笛木和雄、金属酸化物と複合酸化物、講談社、第284頁)。通常のセラミックスでは焼結温度が高くなる程密度が上がるのに対し、この酸化物は、焼結温度が高くなる程、Ru酸化物(RuO₃、RuO₄)の揮発量が増加し、逆に密度低下を引き起こしてしまうのである。

【0005】上記したように、周期表8~10族Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物の高密度焼結体を得ることは非常に困難であった。そこで、SrRuO₃等の金属導電性酸化物の密度を上げる方法の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したような従来の金属酸化物製造方法によれば、得られる周期表8~10族Pt系金属酸化物、または該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物の相対密度は65%程度より低く、これ以上の相対密度を有する焼結体を得ることができなかった。密度の低い酸化物材からなるターゲットでは、操作時に割れや欠けが起こり易く、また投入パワーが上げられず、さらにはスパッタ装置の真空引き時に時間を要してしまい量産性が低いといった問題を抱えていた。そこで、本発明は、相対密度65%以上、好ましくは70%以上を有する、周期表8~10族Pt系金属酸化物、および該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物、ならびにその製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のPt系金属含有金属導電性酸化物は、周期表8~10族のPt系金属酸化物、または該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物に、周期表12~15族の少なくとも一種の金属またはこの金属を含む化合物を添加し、焼結したものである。本発明によれば、高密度の焼結体を得ることの難しいPt系金属酸化物材料、または該Pt系金属とアルカリ土類金属を含む金属導電性酸化物電極材料の粉末に、周期表12~15族金属またはこの金属を含む化合物を所定量、通常0.001~0.5mol、好ましくは0.01~0.07mol、さらに好ましくは0.03~0.05mol添加することにより、焼結特性を改善して、容易に高密度の金属導電性酸化物電極材料が製造され得る。該周期表12~15族金属またはこの金属を含む化合物の添加量が、0.001mol未満だと得られる焼結体の相対密度が低くなり、スパッタリング用ターゲットとして用いるには好ましくないという問題があり、また、0.5molを超えると主成

分である金属導電性酸化物に対する添加成分を多く加えることにより異種化合物の生成量が増加し、導電性を損なうという問題がある。

【0008】従来、周期表8~10族Pt系金属酸化物、またはPt系金属とアルカリ土類金属を含む導電性金属酸化物からなる電極材料を形成するために用いられるスパッタリング用ターゲットは、助剤なしで焼結する方法により得られており、その焼結体の相対密度は65%程度より低かった。これらの金属酸化物に低融点の周期表12~15族の金属、またはその酸化物(例えば、ZnO、PbO、Bi₂O₃、SnO₂、Tl₂O₃、In₂O₃等)等の化合物を所定量添加することにより、低温で粒成長し、揮発成分の揮発を抑制して緻密化が進行し、高密度のPt系金属酸化物、またはPt系金属とアルカリ土類金属を含む高密度の金属導電性酸化物が得られるので、かかる高密度酸化物からなる電極材を得ることが可能となる。電極材に誘電体薄膜材料を含むことで積層膜となった場合の、膜の密着強度の改善および誘電体成分(PZTのPb、SBTのBi)の電極材への拡散抑止効果も期待できる。そのため、最終的には高性能なメモリーの製造に貢献できる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いる周期表8~10族Pt系金属は、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtであり、好ましくはRu、Rh、IrおよびPtである。アルカリ土類金属は、Ca、Sr、Baである。金属導電性酸化物には、例えばSrRuO₃、SrIrO₃、CaRuO₃、BaRuO₃、Sr₂RuO₄、Sr₂IrO₄、Ba_{0.4}Sr_{0.6}IrO₃等、およびその混合物が含まれる。本発明で用いる周期表12族金属は、亜鉛、カドミウム、水銀であり、好ましくは亜鉛であり、13族金属は、B、Al、Ga、InおよびTlであり、好ましくはInおよびTlであり、14族金属は、C、Si、Ge、SnおよびPbであり、好ましくはSnおよびPbであり、また、15族金属は、N、P、As、SbおよびBiであり、好ましくはBiである。これらの金属を少なくとも一種含む化合物としては、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物、フッ化物、硫化物、もしくはヨウ化物、またはその混合物等を用いることができ、例えば、PbO、Pb₂O、Pb₃O₄、Pb₂O₃、BiO、Bi₂O₃、Bi₂O₅、SnO₂、Tl₂O₃、In₂O₃、ZnO、PbCO₃、Pb(NO₃)₂、TlNO₃、Bi(NO₃)₃、PbSO₄、Bi(OH)₃、Pb(OH)₂、PbCl₂、PbCl₄、SnCl₄、BiCl₃、PbF₂、TlF、TlF₃、BiS、Bi₂S₃、TlS、In₂S₃、もしくはPbI₂等、またはその混合物が好ましい。

【0010】前記周期表14族金属としてPbまたはPb酸化物のようなPb化合物を添加することにより、高密度焼結体電極材料中にPbを含ませることができ、P

bを含む $PbTiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ 等の誘電体材料との組合せに適する電極材料を得ることができる。周期表15族金属としてBiまたはBi化合物のようなBi化合物を添加することにより、高密度焼結体電極材料中にBiを含ませることができ、Biを含む $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $SrBi_2TaNbO_9$ 等のBi層状化合物誘電体材料との組合せに適する電極材料を得ることができる。また、鉛または鉛化合物とBiまたはBi化合物とを所望の比率で混合したものを添加することにより、高密度焼結体電極材料中にBiとPbとを含ませることができ、BiおよびPbを含む $PbBi_2Nb_2O_9$ 、 $PbBi_2TaNbO_9$ 等のBi層状化合物誘電体材料との組合せに適する電極材料を得ることができる。さらにまた、鉛化合物とBi化合物とその他の金属化合物とを混合したものを添加することにより、高密度焼結体電極材料中にBiとPbとその他の元素とを含ませることができ、Bi、Pbおよびその他の元素を含む誘電体材料との組合せに適するものを得ることができる。

【0011】本発明のPt系金属含有金属導電性酸化物は、上記した酸化物 ABO_3 を製造する従来技術の方法と同様にして得られる。例えば、Pt系金属と、アルカリ土類金属を含む炭酸塩、硝酸塩または酸化物等とをほぼ等モル比で秤量し、エタノール等の有機溶媒を媒体としてボールミル混合し、乾燥後、約1000~1200℃で約0.5~3時間仮焼し、粉碎し、得られた粉末に周期表12~15族金属またはこの金属を含む化合物を加えて、エタノール等の有機溶媒を媒体としてボールミル混合し、従来と同様な条件で加圧成形し、次いで、得られた成形体を炉内にセットし、約1000~1350℃で約0.5~6時間焼結することにより、目的物を得ることができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

(実施例1) IrO_3 粉末に、 Bi_2O_3 を0.02~0.10mol加え、エタノールを媒体としてボールミル混合した。乾燥後、0.5~1.0ton/cm²の条件で加圧成形し、得られた成形体を1000~1300℃で0.5~6.0時間焼結した。対照として、 Bi_2O_3 を添加せずに同様に焼結体を得た。得られた IrO_3 焼結体の Bi_2O_3 添加量に対する相対密度の変化を図5に示す。 IrO_3 の理論密度は11.65g/cm³である。図5より、 Bi_2O_3 を添加することで、相対密度が65%以上に向上することが確認でき、相対密度が72%以上の IrO_3 焼結体も得られることが分かる。 Bi_2O_3 を添加しない IrO_3 焼結体、および Bi_2O_3 を0.05mol添加した IrO_3 焼結体破断面のSEM像を、それぞれ図6および7に示す。図6と図7とを比べると、 Bi_2O_3 を添加することにより、明らかに

結晶粒径に変化が見られ、焼結が進行していることが明らかである。このようにして得られた高密度焼結体からなるスパッタリング用ターゲットを用いて、均一な、表面モフォロジーの良い、劣化の少ない IrO_3 薄膜電極が得られた。また、この薄膜の抵抗率は、 Bi_2O_3 を0.05mol添加時、 $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ であった。

【0013】(実施例2) Ruと $SrCO_3$ を1:1のモル比で秤量し、エタノールを媒体としてボールミル混合した。乾燥後、1000~1200℃で1時間仮焼し、粉碎した。得られた仮焼粉末に0.01~0.06molの PbO を加えて、ボールミル混合し、0.5~1.0ton/cm²の条件で加圧成形し、得られた成形体を1000~1350℃で0.5~6時間焼結した。対照として、 PbO を添加せずに同様に焼結体を得た。得られた $SrRuO_3$ 焼結体の PbO 添加量に対する相対密度の変化を図8に示す。図8より、 PbO を添加することで、相対密度が65%以上に向上することが確認でき、相対密度が80%以上の $SrRuO_3$ も得られることが分かる。0.06molの PbO 添加 $SrRuO_3$ 焼結体破断面のSEM像を図9に示す。図3と図9とを比べると、 PbO を添加することにより、明らかに結晶粒径に変化が見られ、焼結が進行していることが明らかである。このようにして得られた高密度焼結体からなるスパッタリング用ターゲットを用いて、均一な、表面モフォロジーの良い、劣化の少ない $SrRuO_3$ 薄膜電極が得られた。また、この薄膜の抵抗率は、 PbO を0.06mol添加時、 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ であった。

【0014】(実施例3) Ruと $SrCO_3$ を1:1のモル比で秤量し、エタノールを媒体としてボールミル混合した。乾燥後、1000~1200℃で0.5~3時間仮焼し、粉碎した。得られた $SrRuO_3$ 仮焼粉末に0.01~0.06molの Bi_2O_3 を加えて、ボールミル混合し、0.5~1.0ton/cm²の条件で加圧成形し、得られた成形体を1000~1350℃で0.5~6時間焼結した。対照として Bi_2O_3 を添加せずに同様に焼結体を得た。得られた $SrRuO_3$ 焼結体の Bi_2O_3 添加量に対する相対密度の変化を図10に示す。図10より、 Bi_2O_3 を添加することで、相対密度が65%以上に向上することが確認でき、相対密度が85%以上の $SrRuO_3$ も得られることが分かる。0.06molの Bi_2O_3 添加 $SrRuO_3$ 焼結体破断面のSEM像を図11に示す。図3と図11とを比べると、 Bi_2O_3 を添加することにより、明らかに結晶粒径に変化が見られ、焼結が進行していることが明らかである。このようにして得られた高密度焼結体からなるスパッタリング用ターゲットを用いて、均一な、表面モフォロジーの良い、劣化の少ない $SrRuO_3$ 薄膜電極が得られた。また、この薄膜の抵抗率は、 Bi_2O_3 を0.0

6mol添加時、 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ であった。

【0015】（実施例4）実施例2において、 PbO の代わりに PbO と Bi_2O_3 とを用いたことを除いて、実施例2の方法を繰り返したところ、同様の結果が得られる。

（実施例5）実施例2および3において、 PbO 、 Bi_2O_3 の添加量を0.1~0.5molとし、実施例2の方法を繰り返した。得られた焼結体の相対密度の変化を図12および図13に示す。本添加量においても添加剤による相対密度の向上が確認できた。

【0016】上記実施例では、Pt系金属としてRu、Ir、アルカリ土類金属含有化合物としてSr炭酸塩、周期表12~15族金属含有化合物としてPb酸化物およびBi酸化物を用いたが、上記したその他のPt系金属、アルカリ土類金属含有化合物、ならびに周期表12~15族金属およびその化合物を用いても、同様に高密度の焼結体を得られ、この焼結体からなるスパッタリング用ターゲットは所望の酸化物薄膜電極を得るのに有用である。

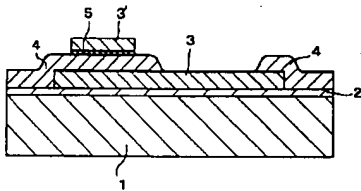
【0017】

【発明の効果】本発明によれば、周期表8~10族Pt系金属を含む酸化物に周期表12~15族の金属またはその化合物を所定量添加し、焼結することにより、焼結特性の改善された、高密度を有する金属導電性酸化物電極材料が提供される。この電極材料を用いることにより、所望の酸化物電極が得られ、最終的に誘電体薄膜メモリー素子の高品質化、量産性、高性能化が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の一般的強誘電体メモリーの断面構造を示す

【図1】



す模式的断面図。

【図2】無添加の $SrRuO_3$ の焼結温度に対する相対密度の変化を示すグラフ。

【図3】無添加の $SrRuO_3$ 焼結体破断面のSEM像を示す写真。

【図4】 RuO_3 の温度に対する解離圧の変化を示すグラフ。

【図5】 Bi_2O_3 添加量に対する IrO_3 焼結体の相対密度の変化を示すグラフ。

10 【図6】無添加の IrO_3 焼結体破断面のSEM像を示す写真。

【図7】0.05molの Bi_2O_3 添加 IrO_3 焼結体破断面のSEM像を示す写真。

【図8】 PbO 添加量に対する $SrRuO_3$ 焼結体の相対密度の変化を示すグラフ。

【図9】0.06molの PbO 添加 $SrRuO_3$ 焼結体破断面のSEM像を示す写真。

【図10】 Bi_2O_3 添加量に対する $SrRuO_3$ 焼結体の相対密度の変化を示すグラフ。

20 【図11】0.06molの Bi_2O_3 添加 $SrRuO_3$ 焼結体破断面のSEM像を示す写真。

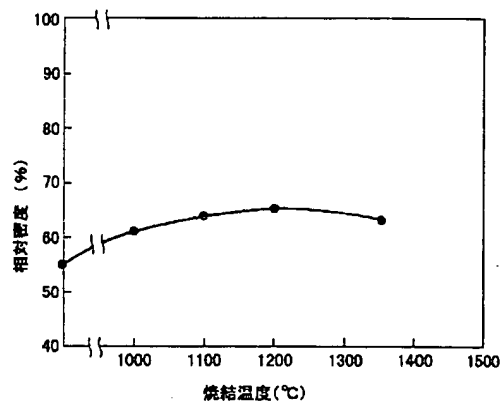
【図12】高濃度 PbO 添加量に対する $SrRuO_3$ 焼結体の相対密度の変化を示すグラフ。

【図13】高濃度 Bi_2O_3 添加量に対する $SrRuO_3$ 焼結体の相対密度の変化を示すグラフ。

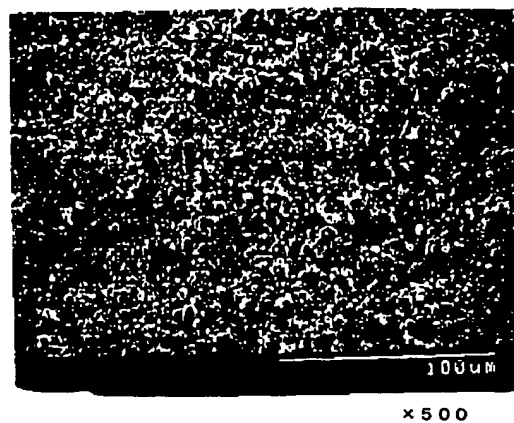
【符号の説明】

- | | |
|--------------|--------------------|
| 1 基板 (p-Si) | 2 SiO_2 |
| 3 電極 (Pt電極) | 4 強誘電体膜 (PZT、SBT等) |
| 5 金属導電性酸化物電極 | |

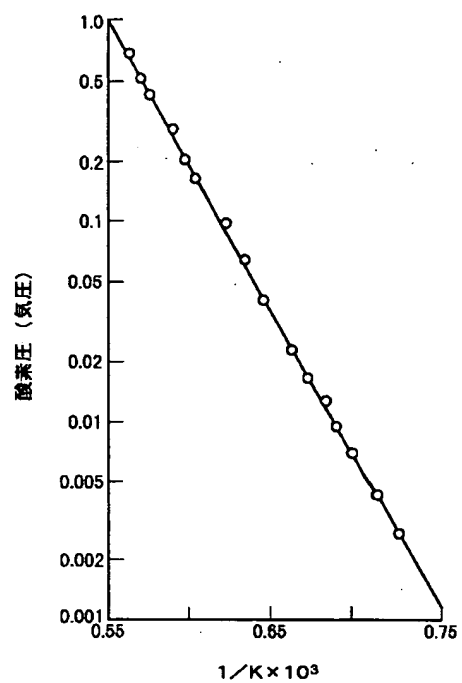
【図2】



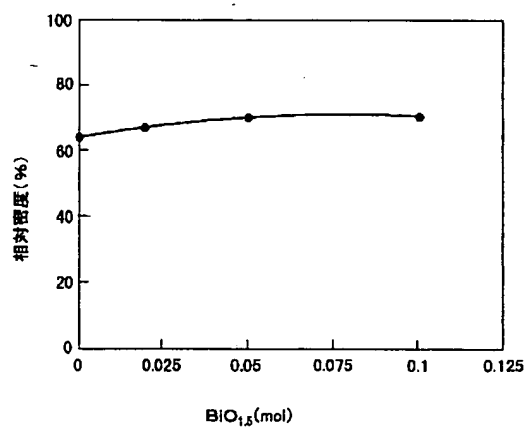
【図3】



【図4】



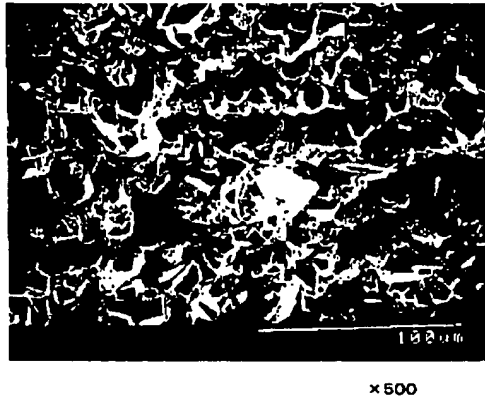
【図5】



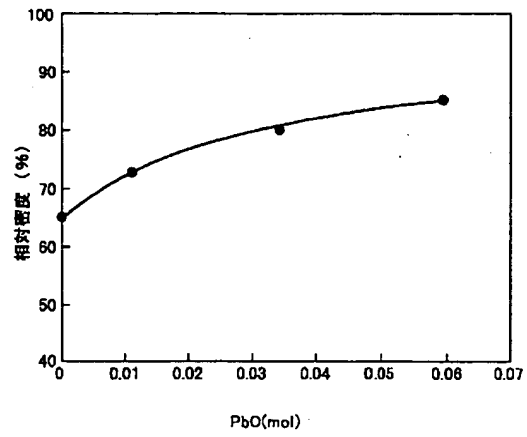
【図6】



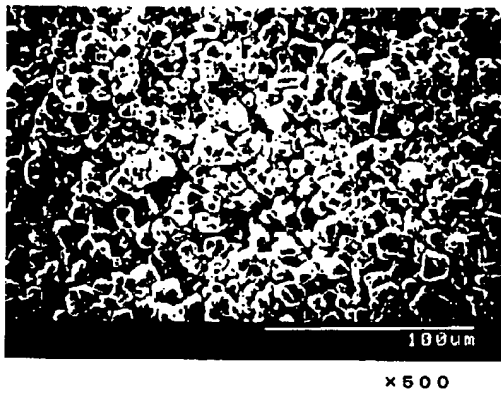
【図7】



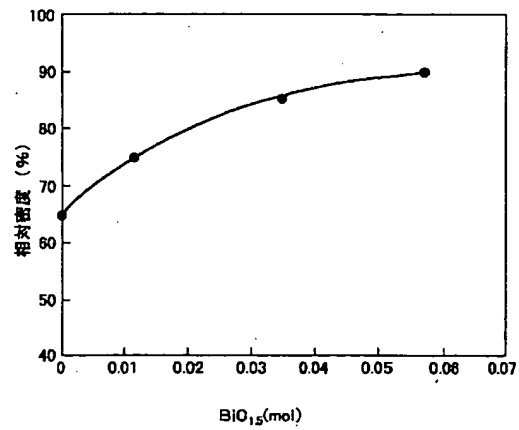
【図8】



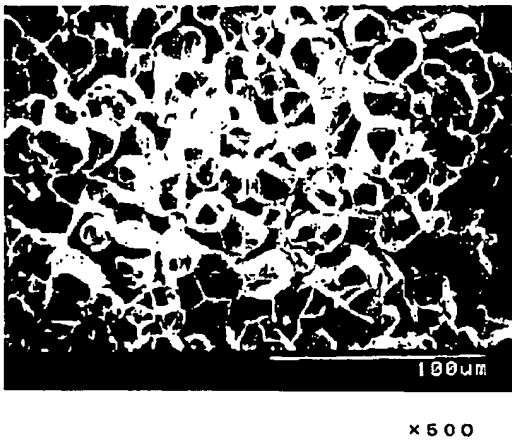
【図9】



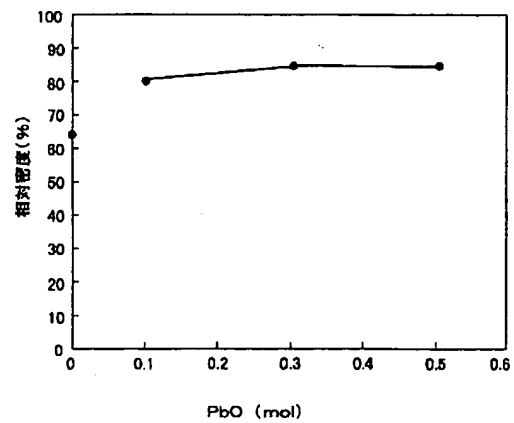
【図10】



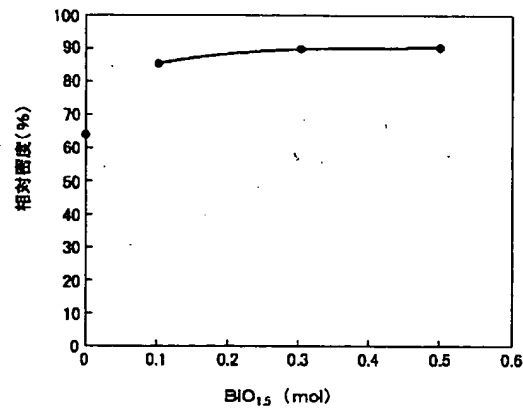
【図11】



【図12】



【図 13】



フロントページの続き

(72)発明者 長山 五月

鹿児島県始良郡横川町上ノ3313 ユーマッ

ト株式会社九州工場内

(72)発明者 野沢 義晴

鹿児島県始良郡横川町上ノ3313 ユーマッ

ト株式会社九州工場内

Fターム(参考) 4G030 AA09 AA15 AA40 AA43 AA55

AA58 BA02 GA04 GA22 GA27

4K029 AA06 BA02 BA42 BA43 BA50

BA51 BB02 BC03 BD01 CA05

5G301 CA01 CA02 CA05 CA08 CA13

CA21 CA30 CD04 CD10 CE02